

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Dezember 2001 (06.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/92359 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 292/00,
B01J 13/14, C09B 67/00, C09C 3/10, G02F 1/167

2, 91220 Schnaittach (DE). SCHAUER, Thadeus
[DE/DH]; Waldenserstrasse 56, 75382 Neuhengstett (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05546

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Mai 2001 (16.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 26 774.2 31. Mai 2000 (31.05.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NH, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CREALIS GESELLSCHAFT
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH
[DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).
FORSCHUNGSIINSTITUT FÜR PIGMENTE UND
LACKE E.V. [DE/DE]; Allmandring 37, 70569 Stuttgart
(DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT,
Friedrich-Georg [DE/DE]; Brukterer Strasse 46, 45721
Haltem (DE). PAWLICK, Andreas [DE/DE]; Reitzensteinstrasse 60, 45657 Recklinghausen (DE). EISENACH,
Claus, Dieter [DE/DE]; Verdistrasse 12, 71063 Sindelfingen (DE). KERN, Roland [DE/DE]; Martin-Schütz-Ring

(54) Title: POLYMERICALLY MICRO-ENCAPSULATED PIGMENTS

(54) Bezeichnung: POLYMERCHIMISCHE MIKROVERKAPSELTE PIGMENTE

A1 (57) Abstract: The invention relates to a method for coating the surfaces of substrates, especially particles having an average diameter of 10 nm - 1 mm, with polymer materials. According to said method a) the surface of the substrate is made to react with active group compounds containing phosphoric acid, phosphonic acid, sulfonic acid sulfonate, amino or carboxylate groups; b) the active groups bonded to the surface of the substrate are made to react with an initiator containing a leaving group; c) ATRP graft polymerization is carried out on the initiator with at least one olefinically unsaturated monomer once the leaving group has been split. The coated substrates are used in paints or lacquers.

WO 01/92359 A1 (57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Substratoberflächen, insbesondere von Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 10 nm bis 1 mm mit polymeren Materialien, wobei a) die Substratoberfläche mit Verbindungen als Ankergruppen, enthaltend Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Sulfonsäure-, Sulfonat-, Amino- oder Carboxylatgruppen umgesetzt wird, b) die auf die Substratoberfläche gebundenen Ankergruppen mit einem Initiator, enthaltend eine Abgangsgruppe, umgesetzt werden und c) nach Abspaltung der Abgangsgruppe eine ATRP-Polymerisation am Initiator mit mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird. Die beschichteten Substrate finden in Farben oder Lacken Verwendung.

Polymerchemisch mikroverkapselte Pigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft die Beschichtung von Substratoberflächen, insbesondere die Beschichtung von Partikeln oder/und Pigmenten durch Aufpolymerisieren von olefinischen Monomeren und die Verwendung der beschichteten Substrate.

Pigmente oder Partikel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind regelmäßige oder unregelmäßige geformte Körper mit einem mittleren Durchmesser von ca. 10 nm bis ca. 1 mm. Diese Pigmente oder Partikel werden häufig in Suspensionen hergestellt, und/oder gelagert bzw. angewendet.

Partikel in dispersem Zustand neigen zur Flockulation und müssen daher stabilisiert werden. Neben dem Aufbringen von Ladungen auf die Partikelloberfläche (elektrostatische Stabilisierung) kann die Stabilisierung z.B. über eine Hüllschicht (Verkapselung) aus organischem Material um die Partikel herum (sterische Stabilisierung) erfolgen. Hierbei können auch zusätzlich Ladungen auf die Partikelloberfläche aufgebracht werden (elektrosterische Stabilisierung).

Pigmente werden in großem Maßstab in Lacken verwendet. Hier bewirkt die Stabilisierung von Pigmenten eine Verbesserung der physikalisch-chemischen (Glanz, Farbstärke, Streuvermögen) als auch der mechanischen Eigenschaften (Viskosität, Kratzfestigkeit) sowohl im Naßlack als auch im fertigen Lackfilm.

Umhüllte Pigmente finden auch außerhalb des Lackbereiches z.B. in der Informationsverarbeitung Verwendung. Eine spezielle Anwendung von pigmentierten Systemen sind Electrophoretic Image Displays (EPID). Hier werden stabilisierte, bzw. beschichtete Pigmente in einem angelegten elektrischen Feld bewegt. Als Pigmente werden dabei hauptsächlich Titandioxid, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und Ruß sowie Polymerpartikel verwendet, wobei die Polymere zusätzlich noch gefärbt werden können.

Diese Techniken sind bekannt und z. B. in WO 98/03896, WO 98/19208, WO 98/41899 oder WO 98/41898 beschrieben, wobei die langfristige Verhinderung der Sedimentation der Partikel noch ein ungelöstes Problem darstellt.

Entscheidend für die Stabilität einer Partikel-Umhüllung ist die Wechselwirkung zwischen den Partikelloberflächen und der Umhüllungsmatrix. In chemischer Hinsicht stehen zur Umhüllung von Partikeln hauptsächlich drei Methoden zur Verfügung:

- 5 1. Verkapselung in organischem Lösungsmittel (Lösungspolymerisation)
2. Verkapselung in Wasser (Emulsionspolymerisation)
3. Verkapselung in Wasser, ähnlich der Emulsionspolymerisation, vorgelagert ist häufig eine Oberflächenmodifizierung in einem Lösemittel (Emulsionspolymerisation)

10 **Verkapselung in organischem Lösungsmittel**

Polymere können direkt aus einer Lösung z.B. über eine reaktive Endgruppe chemisch, d.h. kovalent mit dem Pigmentpartikel verbunden werden. Häufig werden als reaktive Gruppen Silanverbindungen verwendet. Bei zunehmender Adsorption wird aber die verbleibende Oberfläche immer schwerer für die Polymere zugänglich, die Reaktion wird durch die starke 15 sterische Hinderung sehr langsam oder es besteht bei Vorhandensein mehrerer reaktiver Gruppen im Molekül die Gefahr der Überbrückungsflockung. Es werden auch Polymere und Monomere, die auf der Oberfläche polymerisieren, eingesetzt.

US 3 897 587 beschreibt, wie verschiedene Vinylmonomere, vor allem Acrylsäurederivate und 20 Styrol, in Lösung oder in Substanz in Gegenwart von einem Pigment polymerisiert werden können. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die Polymerisation der Vinylmonomeren in Lösung nicht unterdrückt werden kann. Die umhüllten Partikel sind nur schwer von dem als unerwünschten Nebenprodukt erhaltenen Homopolymer zu trennen.

25 **Emulsionspolymerisation**

In Analogie zu Lösungsmittelpolymerisationen wird zusätzlich ein Emulgator eingesetzt, welcher die anorganische Pigmentoberfläche unter Bildung einer Doppelschicht hydrophobiert. In diese Doppelschicht können anschließend Monomermoleküle eingelagert werden; die 30 Polymerisation findet um die Pigmentpartikel herum statt. Wiederum wurden vor allem Acrylsäurederivate und Styrol als Monomere für die Polymerisation verwendet [Y. Haga; T. Watanabe; R. Yosomiya; Die Angewandte Makromolekulare Chemie 189 (1991), 23-34 (Nr. 3152)]. In diesem Zusammenhang ist in EP 0 392 065 die Kombination eines amphiphilen

Polymers und eines anionischen Tensids als Emulgator beschrieben. Es sind auch Verfahren bekannt, bei denen Monomere direkt auf der Pigmentoberfläche adsorbiert werden und anschließend die Emulsionspolymerisation gestartet wird. Für diese Reaktionsführung wurde ein quartäres Ammoniumderivat von Acrylsäure [Katsutoshi Nagai; Yoshiyuki Ohishi; Kadzuo

- 5 Ishiyama; Noriyuki Kuramoto; J. Appl. Polym. Sci., Vol. 38, 2183-2189 (1989)] verwendet. Es existieren auch Verfahren, bei denen kein Emulgator verwendet wird [M. Konno; K. Shimizu; K. Arai; S. Saito; J. Polym. Sci.: Part: A: Polym. Chem., Vol. 25, 223-230 (1987)]. Ein Spezialfall stellt die Emulsionspolymerisation unter Anwendung von Ultraschall dar, welche geringfügige Verbesserungen bewirkt (EP 0 104 498). Auch eine Emulsionspolymerisation
10 ohne ionische Komponenten ist bekannt (US 4 608 401). Obwohl sich die Effizienz der Verkapselungsreaktion durch Verringerung der Monomer- und der Emulgatorkonzentration etwas verbessern lässt (Zurückdrängung der Polymerisation in der Dispersion zusätzlich vorhandenen Micellen), verbleibt in diesen Verfahren nur ein sehr geringer Anteil an gebildetem Polymer irreversibel auf der Pigmentoberfläche.

15

- Um die Effizienz der Verkapselungsreaktion zu erhöhen, kann die Partikeloberfläche aktiviert werden. Dies wird z. B. durch eine vorgelagerte Oberflächenmodifizierung in Lösemitteln erreicht. Die Partikeloberfläche kann auf mehrere Arten in die Polymerisationsreaktion mit einbezogen werden: So kann der irreversibel adsorbierte Anteil an Acrylsäure auf TiO₂ für eine
20 Copolymerisation mit Styrol benutzt werden [K. Nollen; V. Kaden; K. Hamann; Die Angewandte Makromolekulare Chemie 6 (1969) 1-23 (Nr. 50)]. Auch der Initiator kann zuerst auf der Partikeloberfläche adsorbiert werden [I. Luzinov; A. Voronov; S. Min'ko; R. Kraus; W. Wilke; A. Zhuk; J. Appl. Polym. Sci., Vol. 61, 1101-1109 (1996)].

- 25 Eine weitere Variante der Einführung reaktiver Gruppen auf die Partikeloberfläche ist eine chemische Modifizierung der Oberfläche durch Einführen von Initiatorgruppen. Als Initiatorgruppen für radikalische Polymerisationen werden vor allem Azo-, Peroxid-, Perester-, Amino- und Carbokation-Gruppen verwendet. Eine wichtige Gruppe von Substanzen zur Oberflächenmodifizierung stellen Siliziumverbindungen (silane coupling agents) dar [N.
30 Suzuki; H. Shida; Macromol. Symp. 108; 19-53 (1996)]. Über diese reaktiven Silanverbindungen können weitere Vinyl-, Acrylat-, Peroxid-, Amino-, Epoxy-, Ester- sowie Anhydrid- Gruppen auf die Partikeloberfläche gebracht werden. Mit Hilfe der letztgenannten

Gruppen können auch andere nicht radikalisch polymerisierte Polymere wie Polyester, Polyurethane, etc. über deren reaktive Gruppen an die Oberfläche gebunden werden. Die in Emulsionspolymerisationen zur Verkapselung von TiO₂ mit Polymethylmethacrylat verwendeten Titanat-Verbindungen stellen eine weitere Substanzklasse zur 5 Oberflächenmodifizierung dar. Sie können sowohl zur Hydrophobierung als auch zusätzlich zur Aktivierung der Oberfläche (Vinyl-, Amino-Gruppen, etc.) eingesetzt werden. Die Polymerisationen wurden mit geringer Monomer- und Initiatorkonzentration durchgeführt. Durch kontinuierliche Monomerzugabe können auch mehrschichtige Polymerhüllen erhalten werden. Mit Hilfe der Titanate ist es ebenfalls möglich, reaktive Azo- und Perester-Gruppen 10 einzuführen.

Die bisher genannten Verfahren weisen nur eine sehr geringe Effizienz bezogen auf den Anteil der polymeren Beschichtung im Vergleich zu nicht auf dem Substrat befindlichen Polymer auf. Große Anteile von Monomeren reagieren in Micellen im Lösungsmittel, in der Suspension 15 oder mit in der Lösung befindlichem Initiator zu nicht auf den Substrat gebundenen Polymeren. Durch Verwendung eines Initiators, welcher auf der Partikeloberfläche chemisch gebunden ist, aber keine Radikalbruchstücke in die Lösung abgibt, kann dieses Problem teilweise gelöst werden. So können z. B. Trichloracyl-Gruppen auf der Oberfläche chemisch gebunden werden; als zweite Initiatorkomponente wird Molybdänhexacarbonyl zugegeben. Mit diesem 20 Initiatorsystem wurden hohe Grafting-Zahlen erhalten. Jedoch wurden nur Partikel mit Partikeldurchmessern << 50 nm verwendet. Bei größeren Partikeln verringert sich die Effizienz entsprechend.

Neuere Literatur (T. Patten et al. in Pol. Preprint ACS, Div. Polym. Chem. 1999 40(2), 354 und 25 S. Yamamoto et al. in Polym. Preprint, ACS Div. Polym. Chem. 1999, 40(2) 401) beschreibt das Aufbringen von Polymerschichten auf Silizium-Wafern bzw. die Umhüllung von SiO₂-Partikeln durch Aufbringen eines Siloxanderivats in Verbindung mit Benzylchlorid als Initiatorgruppe und die anschließende Polymerisation von Styrol oder Methylmethacrylat mittels lebender radikalischer Polymerisation bzw. der „atom transfer radical polymerisation“ 30 (ATRP)-Methode. In diesen Publikationen ist ausschließlich die Polymerisation auf Silizium-haltigen Oberflächen mit Silizium-haltigen Initiatoren beschrieben. Diese Methoden sind zudem auf flächige Substrate bzw. schlechte Initiatorgruppen für die ATRP-Reaktion beschränkt.

Weiterhin offenbart US 5 332 767 ein Verfahren zur Beschichtung von Metallpigmenten, wobei zunächst ein Silanderivat auf die Oberfläche aufgebracht und unter Ausbildung einer reaktiven Gruppen hydrolysiert wird. Anschließend erfolgt eine Aufpolymerisation von Monomeren, insbesondere Acrylaten durch Polyaddition oder Polykondensation.

- 5 Diese Methoden sind auf spezielle Pigmentmaterialien (Si oder SiO₂) oder relativ dünne und schlecht zu kontrollierende Umhüllungsschichten beschränkt. Die Polymerisation wird durch einen Initiator in Lösung gestartet, so daß die Polymerisation nicht nur an den Partikeln, sondern auch in der Lösung stattfinden kann. Die Separation von so in einer unerwünschten 10 Nebenreaktion erhaltenem Polymer von den beschichteten Metallpigmenten gestaltet sich sehr schwierig.

- 15 Insbesondere für Anwendungen, bei denen die optischen oder chemischen Eigenschaften der Pigmente wichtig sind, wie z. B. Lacke oder Polymerkompositionen darf die Umhüllung der Pigmente deren Eigenschaften nicht nachteilig verändern. Hierzu ist eine entsprechende Kontrolle der Polymerisationsreaktion bzw. der Schichtdicke erforderlich.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten bzw. zur Verkapselung von Partikeln auf polymerchemischem Wege 20 bereitzustellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von polymeren Beschichtungen auf Substratoberflächen, wobei

- 25 a) die Substratoberfläche mit Verbindungen als Ankergruppen, enthaltend Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Sulfonsäure-, Sulfonat-, Amino- oder Carboxylatgruppen, umgesetzt wird,
- 30 b) die auf die Substratoberfläche gebundenen Ankergruppen mit einem Initiator, enthaltend eine Abgangsgruppe, umgesetzt werden und
- c) nach Abspaltung der Abgangsgruppe eine ATRP-Pfropfpolymerisation am Initiator mit

mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden die Verfahrensschritte a) und b) gemeinsam durchgeführt, d.h., die Substratoberfläche wird mit Verbindungen umgesetzt, die 5 gleichzeitig Ankergruppen und Initiatorgruppen enthalten.

Polymerisation des ATRP-Typs (atom transfer radical polymerisation) sind zum Beispiel in WO 98/40145, WO 96/30421, US 5 789 487 oder US 5 807 937 beschrieben. Hier werden verschiedene Verfahren beschrieben, die die ATRP-Polymerisation von Monomeren in Lösung 10 oder Masse, nicht jedoch auf Partikel oder Substratoberflächen, offenbaren.

Das Verfahren der Erfindung ermöglicht ein gezieltes Kettenwachstum an Partikel- oder Substratoberflächen. Eine Polymerisation von Monomeren in Lösung, d. h. ohne Verbindung zur beschichtenden Oberfläche findet nur in untergeordnetem Maße statt, so daß die so 15 erzeugten umhüllten Partikel einfach aus der Reaktionsmischung isoliert, z.B. abfiltriert oder dialysiert werden können.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Substrate können anorganische oder organische Pigmente und/oder Partikel, insbesondere Partikel mit einem mittleren Durchmesser 20 von 10 nm bis 1 mm, bevorzugt 100 nm bis 500 µm, besonders bevorzugt 100 nm bis 1 µm sein. Es ist auch möglich, flächige Substrate wie Folien oder andere Körper zu beschichten.

Als anorganische Pigmente und/oder Partikel kommen z.B TiO₂, Fe₂O₃, SiO₂, Glimmer, Al₂O₃, ZnO, Metalle wie Silizium, Aluminium, Zink, Bronze, Messing, Edelstahl und deren 25 Legierungen sowie Glasfasern in Frage.

Organische Pigmente und/oder Farbstoffe sind unlösliche bzw. lösliche Substanzen wie Phthalocyanine, Perylenpigmente, Diazofarbstoffe und Ruß, die in organischen und anorganischen Matrizen z.B. Kunststoffen wie Polyethylen oder Polyamiden und Wachsen oder Glasfasern 30 eingesetzt werden.

Materialien, die bereits durch organische Vorbehandlungen z. B. Aminogruppen an der

Oberfläche aufweisen sind leicht herstellbar und kommerziell (z. B. Monosphere, Fa. Merck) erhältlich. Die Aminogruppen sind damit Teil der Substratoberfläche und können besonders gut mit den Verbindungen (Ankergruppen) gemäß Verfahrensabschnitt a) umgesetzt werden.

- 5 Durch den räumlich einheitlichen Aufbau der Polymerumhüllungen sind die Komposite auch besonders für Anwendungen geeignet, bei denen oft Entmischungsvorgänge auftreten, z.B. bei Pulverlacken.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Materialien in einer Weise beschichtet werden, daß sie eine leichte Dispergierbarkeit in Suspensionsflüssigkeiten oder festen Matrices wie Kunststoffen erhalten, ohne evtl. die optischen Eigenschaften wie z. B. die Farbe der Materialien negativ zu beeinflussen.

- Wichtige Verwendungen, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, für erfindungsgemäß beschichtete Substrate sind daher beschichtete Pigmente oder Partikel in Farben oder Lacken, in elektrophoretischen Displays, in Kompositwerkstoffen, in Masterbatchen, als matrixverträgliches Additiv in polymeren Werkstoffen als Zwischenprodukte in der keramischen Industrie und flächige oberflächenmodifizierte Substrate mit spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften, hervorgerufen durch die 15 Polymerschicht oder allgemein als Pigment in Farben und Lacken.

Zur Herstellung der Beschichtungen wird die Substratoberfläche bzw. die Partikelloberfläche zweckmäßig vorgereinigt bzw. aktiviert. Dies wird z. B. durch Waschen mit Wasser, Alkoholen wie Ethanol oder sonstigen gängigen organischen Lösungsmitteln wie Aceton oder 25 THF durchgeführt. In der Praxis hat sich eine Aktivierung der Substratoberflächen mit Wasser mit Basenzusatz wie Ammoniak oder Triethylamin unter Rückfluß bewährt.

Dieser Reinigungsschritt kann gleichzeitig zur Aktivierung der Oberfläche oder zur Einführung einer Ankergruppe auf die Substratoberfläche dienen.

- 30 Die Dispergierung der Partikel erfolgt entweder mechanisch oder durch Ultraschall in wässrigen, organischen oder gemischten Medien.

Das gereinigte Material wird, sofern die Ankergruppen nicht bereits durch den Aktivierungsschritt eingefügt wurden, anschließend mit den Ankergruppen, insbesondere durch Reaktion mit Phosphorsäure- oder Phosphonsäuregruppen-haltigen Verbindungen, versehen.

- 5 Die Einführung der Ankergruppen in Verfahrensstufe a) erfolgt zweckmäßig in Lösungsmitteln wie Wasser, Isopropanol, Acetonitril, Methylethylketon oder Tetrahydrofuran durch z. B. Amino- oder halogenmodifizierte LCST-Polymeren, 2-Aminoethylphosphorsäure, Phosphorsäure, 2-Brom-2-cyano-propylphosphorsäure oder ein phosphatiertes Polymer oder Oligomer, wie z. B. ein phosphatiertes Epoxyharz.

10 Als LCST-(Lower-Critical-Solution-Temperature) Polymere kommt z. B. ein mit Amniogruppen modifiziertes Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Copolymer in Frage.

- Die erfindungsgemäße Umsetzung der Substrate mit den Ankergruppen tragenden
15 Verbindungen in Verfahrensschritt a) umfasst sowohl die chemische Umsetzung, d.h. eine kovalente Anbindung der Ankergruppen an das Substrat als auch eine physikalische Anbindung, d.h. z.B. eine Fällung einer entsprechenden Verbindung auf einer Substratoberfläche.

- 20 Oligomere oder polymere Verbindungen im Sinne der obigen Verfahren stellen lineare oder verzweigte Homo- oder Copolymeren dar, wobei die Copolymeren sowohl Ppropf- als auch Blockcopolymere sein können.

- Die Umsetzung mit Phosphorsäure oder 2-Brom-2-Cyanopropylphosphorsäure ist die
25 gängigste Variante der Verfahrensstufe a); es kann jedoch aus sterischen Gründen empfehlenswert sein, längere, als Spacer wirkende Ankergruppen einzusetzen. Hier bieten sich phosphatierte Polymere oder Oligomere wie die in den Beispielen beschriebenen Polymere an, die eine Molmasse zwischen 500 und 20.000 g/mol aufweisen.

- 30 Nach Einführung der Ankergruppen auf die Substratoberfläche oder anderer reaktiver Gruppen als Vorstufen der Initiatorgruppen erfolgt nach einem optionalen Spül- und/oder Diaylseprozeß die Anbindung der Initiatorgruppen tragenden Verbindungen über die Ankergruppen auf der

Substrat- bzw. Partikeloberfläche. Die Verbindungen enthalten gute Abgangsgruppen, wie z.B. Halogene. Als Initiator besonders geeignet haben sich 2-Bromisobuttersäurebromid und -ethylester herausgestellt. Dieser Schritt fällt bei Verwendung von Verbindungen, die sowohl Anker- als auch Initiatorgruppen enthalten selbstverständlich weg, bzw. wird mit dem

5 Einfügen der Ankergruppen durchgeführt.

Als Initiator in Verfahrensstufe b) können z. B. Alkylester und Säurechloride/-bromide von α -Halogen-Carbonsäuren wie 2-Brompropionsäurebromid, 2-Bromisobuttersäurebromid, 2-Brompropionsäureester und 2-Bromisobuttersäureester sowie Trichloracetylisocyanat und
10 Trichloracetylchlorid eingesetzt werden, wobei sich 2-Bromisobuttersäure und 2-Bromisobuttersäurebromid als besonders geeignet erwiesen haben.

Als Initiatorgruppen tragende Verbindungen kommen daneben besonders solche Verbindungen in Betracht, die 1-Phenylethylchlorid-, 1-Phenylethylbromid-, Benzylbromid-, Tosylchlorid-,
15 α -Halogen-, 2-Bromisobutyl-, Trichloracetyl-, 2-Brompropionyl-, 2-Bromisobutyryl-, Carbonsäurenitril-, α -Halogenmalonat-, Trichlormethyl- sowie weitere, in WO 96/30421 genannte Initiatorgruppen enthalten.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Ankergruppe in
20 Verfahrensstufe a) und der Initiator in Verfahrensstufe b) in einer Verbindung vorhanden, d. h. es wird z. B. ein phosphorsäuregruppenhaltiges Epoxyharz eingesetzt. Die Herstellung eines solchen kombinierten Anker- und Initiatormoleküls ist exemplarisch in den Beispielen beschrieben.

25 Besonders geeignet für eine Umsetzung von direkt auf den Pigmentoberflächen befindlichen Aminogruppen ist deren Reaktion mit 2-Bromisobuttersäureethylester bzw. 2-Bromisobuttersäurebromid zur Einführung der Initiatorgruppen für die ATRP-Reaktion.

Die Substratoberflächen oder Partikel sind zweckmäßig sorgfältig von Sauerstoff und
30 Lösungsmittelresten zu befreien und die Polymerisation unter Schutzgas auszuführen.

Als olefinisch ungesättigte Monomere können alle Monomere eingesetzt werden, die eine

radikalische Polymerisation eingehen, z.B. Acrylate und Methacrylate, Styrolderivate, Acrylonitrile, Cyanacrylate, Diethylmalonate, Vinylpyridine, Vinylalkylpyrole, Vinyloxazole, Vinylthiazole, Vinylpyrimidine, Vinylimidazole, Vinylketone und Vinylphenylketone, und insbesondere Methylacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Methylmethacrylat, 2-
5 Hydroxyethylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Acrylnitril und Styrol.

Die ungewollte Polymerisation dieser Monomere in der Reaktionsmischung und nicht an der Substratoberfläche wird beim Verfahren der vorliegenden Erfindung durch die Anwendung der lebenden radikalischen Polymerisation nach der ATRP-Methode weitgehend vermieden. Hier
10 findet die Polymerisation bevorzugt an der Substratoberfläche bzw. an den Partikeln, jeweils an den Initiatorgruppen statt. Diese Reaktion wird durch z.B. Kupfer(I)-hexafluorophosphat, -chlorid oder -bromid mit 2,2'-Bispyridin, Pentamethyldiethylentriamin, Hexamethyltriethylentetraamin oder Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amin, bevorzugt Kupfer(I)-hexafluorophosphat/Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amin, und mit den olefinisch ungesättigten Monomeren
15 bis zu der gewünschten Kettenlänge des Beschichtungspolymers durchgeführt. Ein Abbruch kann z.B. durch Zugabe von Sauerstoff oder Säure erfolgen.

Die Beschichtungspolymeren können durch zusätzliche Verwendung eines Verzweigungsreagenzes in Verfahrensstufe c) wie z. B. 2-Chloracrylsäuremethylester als Comonomer eine
20 dendritische Struktur erhalten, wobei die Zugabe kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen kann. Die Molmasse der Beschichtungspolymeren beträgt 1.000 bis 1.000.000, bevorzugt 2.000 bis 100.000 g/mol (GPC-Wert).

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Beschichtungen von 0,01 bis 10,0 µm,
25 bevorzugt 0,01 bis 5 µm, besonders bevorzugt 0,05 bis 2 µm hergestellt werden, wobei die Beschichtungen aus verschiedenen Einzelschichten mit unterschiedlichem chemischen Aufbau bestehen können. Durch chemische Modifizierung können so z.B. UV-Stabilisatoren und/oder Lösemittel abweisende Schichten direkt in die Polymerhülle implementiert werden.

30 In einer besonderen Ausführungsform der Polymerisation werden zusätzlich Emulgatoren eingesetzt, welche die mit Initiatorgruppen belegte Oberfläche der Substrate oder/und Partikel umhüllen. In diese Schicht können dann im Dispersionsmedium nicht lösliche Monomere

sowie der Katalysatorkomplex eingelagert werden und die Polymerisation dort stattfinden. Der Verlauf der Polymerisation ähnelt der einer Emulsionspolymerisation.

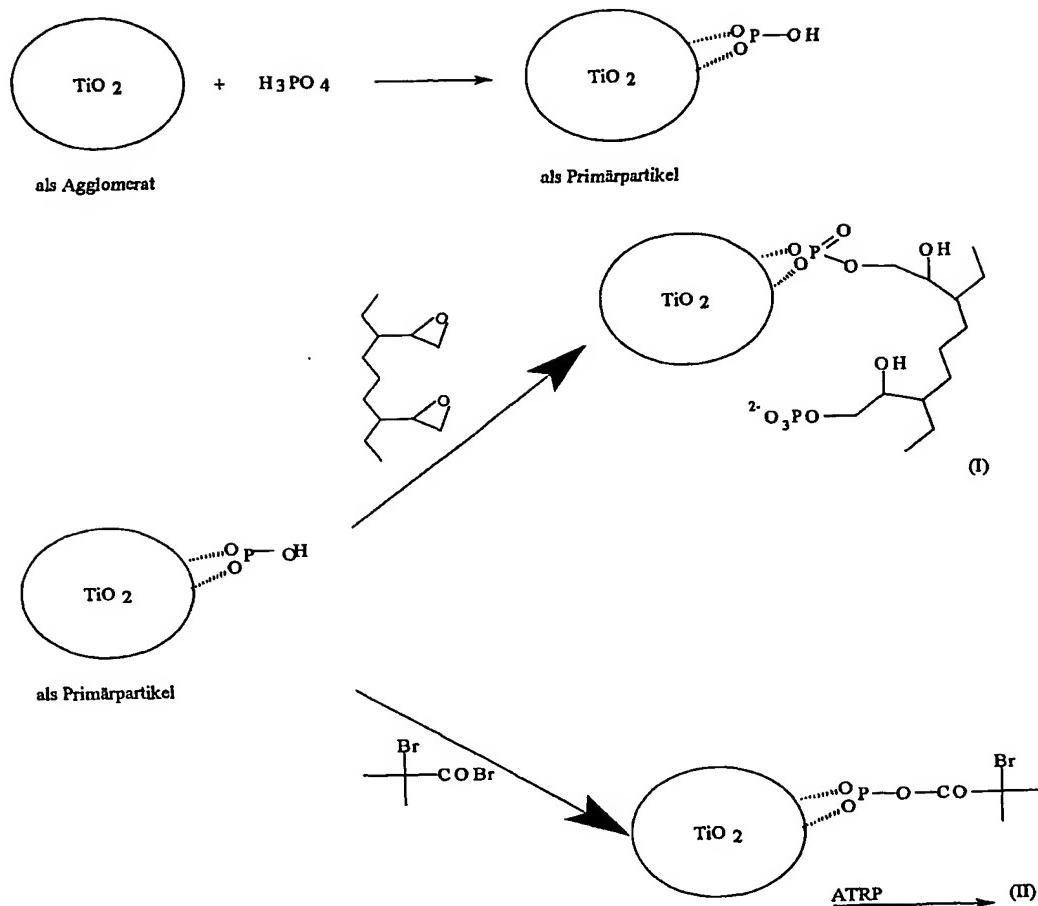
Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Schutzmfang zu
5 beschränken.

Beispiele

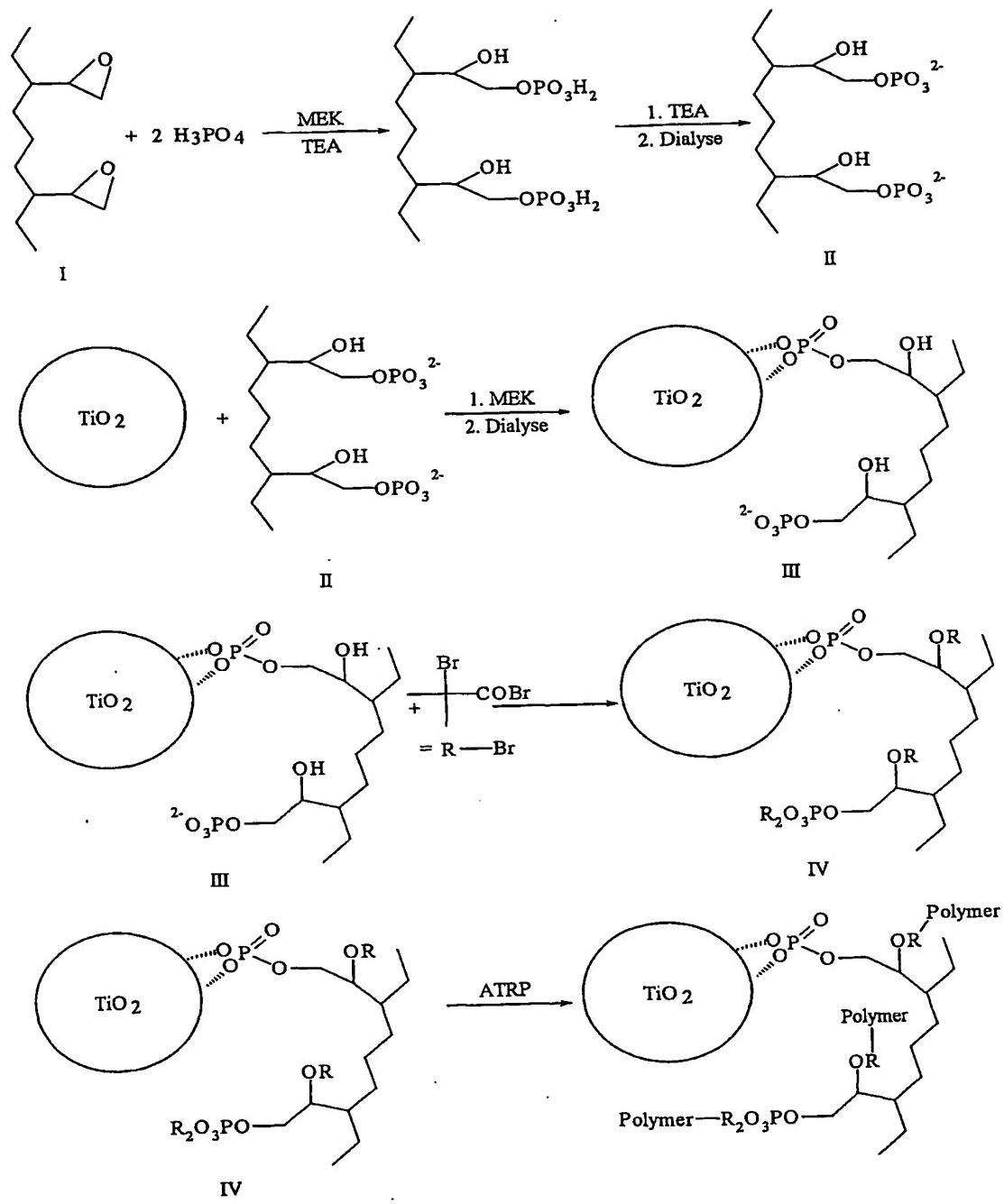
Die Beispiele sollen den prinzipiellen Verfahrensablauf mit den Verfahrensstufen a, b und c
10 bzw. bei kombinierten Anker- und Initiatorverbindungen (a+b) und c verdeutlichen. Es wurde
anhand folgender Reaktionsschemata gearbeitet:

Reaktionsschema 1

- 15 a) Aufbringung von Phosphorsäure auf eine Substratoberfläche; hier TiO₂-Partikel
b) Reaktion mit einem Initiatormolekül, hier eine Epoxyverbindung mit anschließender
Anbindung einer Abgangsgruppe (beides zusammen bildet das Initiatormolekül) (I)
oder direkte Anbindung eines Initiators, wie BIBB, (II)
20 c) ATRP-Polymerisation von Monomeren auf der so vorbereiteten Oberfläche

**Reaktionsschema 1****5 Reaktionsschema 2**

- a) Synthese einer Phosphorgruppen-tragenden Ankerverbindung aus einem Epoxid I
- b) Ankopplung der Ankerverbindung an eine Substratoberfläche, hier TiO₂-Partikel
- c) Reaktion der angekoppelten Ankerverbindung mit einem Initiator, hier BIBB
- 10 d) ATRP-Polymerisation von Monomeren auf der so vorbereiteten Oberfläche



Reaktionsschema 2

5 Beispiel 1

Zu einer 1 Vol.%-igen Dispersion von mit Aminogruppen modifizierten SiO₂-Partikeln (Monospher® 250A, Fa. Merck) in Ethanol wurde die 10-fach äquimolare Menge an 2-Bromisobuttersäureethylester als Ankergruppe tragende Verbindung, bezogen auf den Gehalt an Aminogruppen, gegeben und 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Nicht auf der 5 Pigmentoberfläche adsorbierte Anteile wurden durch Dialyse abgetrennt und anschließend mit Hydroxyethylmethacrylat eine Monomerkonzentration von 20 Vol.% eingestellt. Die ATRP-Reaktion erfolgte mit Kupfer(I)hexafluorophosphat/ Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amin im Molverhältnis 1 zu 1 als Katalysator bei einer Temperatur von 60 °C und 20 Stunden Reaktionszeit. Während der Reaktion wurde kontinuierlich eine Mischung aus 10 Hydroxyethylmethacrylat und 2-Chloracrylsäuremethylester im Molverhältnis 100 zu 1 zugegeben.

15 Beispiel 2

Eine 2,5 Vol.%-ige Dispersion eines Phthaloblau-Pigmentes in einer Mischung aus 2-Propanol und Wasser im Volumenverhältnis eins zu eins wurde auf 5 °C gekühlt und mit einer 5 Gew.-%-igen Lösung eines mit Aminogruppen modifizierten Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Low-Critical-Solution-Temperature(LCST)-Polymeren versetzt. Es 20 wurde sehr langsam auf 20 °C erwärmt. Unter Rühren wurde 2-Bromisobuttersäureethylester wie in Beispiel 1 beschrieben zugegeben, 20 Minuten auf 80 °C erwärmt und nicht adsorbierte Bestandteile durch Dialyse abgetrennt. Unter heftigem Rühren wurden Natriumdodecylsulfat als Emulgator sowie eine Monomerenmischung aus Styrol und Methylmethacrylat im 25 Volumenverhältnis eins zu eins zugegeben. Nach Zuführung des Katalysators bestehend aus Kupfer(I)chlorid und 2,2'-Bispyridin im Molverhältnis eins zu zwei wurde die Polymerisation bei einer Temperatur von 80 °C und 16 Stunden Reaktionszeit durchgeführt. Während der ersten 14 Stunden wurde kontinuierlich eine Mischung der beiden Monomeren mit 1 Vol.% an 2-Chloracrylsäuremethylester zudosiert.

Beispiel 3

Eine 2 Vol.%-ige Suspension von Titandioxid mit 1 Gew.% an 2-Aminoethylphosphorsäure bezogen auf die Masse des Pigmentes wurde in heißem Wasser dispergiert und das Phosphorsäurederivat durch langsame Abkühlung auf die Pigmentoberfläche aufgefällt. Unter heftigem Rühren wurde 2-Bromisobutylbromid zugegeben. Die Feststoffdispersion wurde 5 durch Dialyse gereinigt. Nach Einstellung einer Konzentration von 30 Vol.% an Isopropanol und von 20 Vol.% an Hydroxyethylmethacrylat/Methylmethacrylat im Volumenverhältnis 6 zu 1 wurde eine ATRP-Reaktion mit Kupfer(I)bromid/Hexamethyltriethylentetraamin eins zu zwei als Katalysatorsystem bei 80 °C 24 Stunden lang durchgeführt, wobei kontinuierlich Hydroxyethylmethacrylat zugegeben wurde.

10

Beispiel 4

Eine Mischung aus 20 Gew.% Hydroxyethylmethacrylat, 40 Gew.% Methylmethacrylat und 40 15 Gew.% Glycidylmethacrylat wurde in Toluol zu 30 Vol.% gelöst und eine radikalische Polymerisation mit AIBN als Starter unter Einsatz von Mercaptoethanol als Regler durchgeführt, sodaß das mittlere Molekulargewicht des erhaltenen Polymeren etwa 5.000 g/mol betrug. Nach Umsetzung der Glycidylgruppen mit Phosphorsäure in Methylethylketon und der dem Hydroxyethylmethacrylat entsprechenden Menge an OH-Gruppen mit 2- 20 Bromisobutylbromid in Pyridin wurde das erhaltene Polymere in einer Wasser/Pyridin-Mischung dialysiert. Eine 1 Vol.%-ige Suspension von Eisenoxid in Wasser/Pyridin, welche 1 Gew.% dieses Polymeren bezogen auf die Pigmentmasse enthielt, wurde 20 Minuten mit einer Schüttelmaschine dispergiert. Nach Dialyse wurde zu der Pigmentdispersion als Monomer eine Mischung aus Hydroxyethylmethacrylat und Methylacrylat im Volumenverhältnis 10 zu 1 25 gegeben, sodaß deren Volumen 20 % des Gesamtvolumens betrug. Die ATRP-Reaktion wurde unter Verwendung des Katalysatorsystems Kupfer(I)chlorid/2,2'-Bispyridin im Molverhältnis eins zu drei bei 90 °C und 16 Stunden Reaktionsdauer durchgeführt, wobei dieselbe Monomerenmischung enthaltend geringe Mengen an 2-Chloracrylsäuremethylester kontinuierlich zudosiert wurde.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von polymeren Beschichtungen auf Substratoberflächen,
dadurch gekennzeichnet,
daß
a) die Substratoberfläche mit Verbindungen als Ankergruppen, enthaltend
Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Sulfonsäure-, Sulfonat-, Amino- oder
Carboxylatgruppen, umgesetzt wird,
- 10 b) die auf die Substratoberfläche gebundenen Ankergruppen mit einem Initiator,
enthaltend eine Abgangsgruppe, umgesetzt werden und
- c) nach Abspaltung der Abgangsgruppe eine ATRP-Pfropfpolymerisation am Initiator mit
mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Substratoberfläche mit Verbindungen, die gleichzeitig Ankergruppen und
Initiatorgruppen enthalten, umgesetzt werden.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Substrat anorganische oder organische Pigmente eingesetzt werden.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Substrat Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 10 nm bis 1 mm eingesetzt
werden.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Verbindungen in Verfahrensstufe a) Phosphorsäure, 2-Aminoethylphosphorsäure,

2-Brom-2-cyano-propylphosphorsäure oder ein phosphatiertes Polymer oder Oligomer eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5,

5 dadurch gekennzeichnet,
daß als phosphatiertes Polymer oder Oligomer ein phosphatiertes Epoxyharz oder Amino- oder Halogenmodifizierte LCST-Polymere eingesetzt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

10 dadurch gekennzeichnet,
daß als Initiator in Verfahrensstufe b) Verbindungen eingesetzt werden, die 1-Phenylethylchlorid-, 1-Phenylethylbromid-, Trichloracetylgruppen, Tosylchlorid-, 2-Brompropionyl- oder 2-Bromisobutyrylgruppen enthalten.

15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,
daß als Verbindung in Verfahrensstufe a) und als Initiator in Verfahrensstufe b) ein phosphorsäuregruppenhaltiges Epoxyharz eingesetzt wird.

20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,
daß als olefinisch ungesättigtes Monomer Methylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Styrol oder Acrylnitril eingesetzt werden.

25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,
daß Beschichtungen mit einer Dicke von 0,01 bis 10,0 µm hergestellt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,

30 dadurch gekennzeichnet,
daß die polymeren Beschichtungen eine Molmasse von 1.000 bis 1.000.000 g/mol aufweisen.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß das in Verfahrensstufe c) zusätzlich ein Verzweigungsreagenz eingesetzt wird.
- 5 13. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 12 beschichteten Pigmenten oder
Partikeln als matrixverträgliches Additiv in polymeren Werkstoffen.
14. Verwendung von den nach einem der Ansprüche 1 bis 12 beschichteten Pigmenten in
Lacken oder Farben.
- 10 15. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 12 beschichteten Partikeln als
Kompositwerkstoff, in Masterbatchen oder als Pigment in Lacken und Farben.
- 15 16. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 12 beschichteten Partikeln in
elektrophoretischen Displays.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/05546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F292/00 B01J13/14 C09B67/00 C09C3/10 G02F1/167

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F B01J C09B C09C G02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 51261 A (PROCTER & GAMBLE) 19 November 1998 (1998-11-19) claim 1 ---	1
A	WO 99 63007 A (CABOT CORP) 9 December 1999 (1999-12-09) page 4, line 34 -page 5, line 33 ---	1
A	WO 99 23174 A (CABOT CORP) 14 May 1999 (1999-05-14) the whole document -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 October 2001

Date of mailing of the international search report

11/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP 01/05546	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9851261	A 19-11-1998	AU	7073798 A	08-12-1998
		BR	9809842 A	20-06-2000
		CN	1261776 T	02-08-2000
		EP	0977540 A1	09-02-2000
		WO	9851261 A1	19-11-1998
		JP	2001507372 T	05-06-2001
		ZA	9804087 A	16-11-1998
WO 9963007	A 09-12-1999	US	6103380 A	15-08-2000
		AU	4329599 A	20-12-1999
		CN	1309686 T	22-08-2001
		EP	1084197 A1	21-03-2001
		WO	9963007 A1	09-12-1999
WO 9923174	A 14-05-1999	US	6068688 A	30-05-2000
		AU	1283099 A	24-05-1999
		EP	1027388 A1	16-08-2000
		WO	9923174 A1	14-05-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/05546

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C08F292/00 B01J13/14 C09B67/00 C09C3/10 G02F1/167

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F B01J C09B C09C G02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 51261 A (PROCTER & GAMBLE) 19. November 1998 (1998-11-19) Anspruch 1 ---	1
A	WO 99 63007 A (CABOT CORP) 9. Dezember 1999 (1999-12-09) Seite 4, Zeile 34 -Seite 5, Zeile 33 ---	1
A	WO 99 23174 A (CABOT CORP) 14. Mai 1999 (1999-05-14) das ganze Dokument ---	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik darstellt, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitlhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist

*'T' Später Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipps oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

3. Oktober 2001

11/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/05546

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9851261 A	19-11-1998	AU 7073798 A BR 9809842 A CN 1261776 T EP 0977540 A1 WO 9851261 A1 JP 2001507372 T ZA 9804087 A	08-12-1998 20-06-2000 02-08-2000 09-02-2000 19-11-1998 05-06-2001 16-11-1998
WO 9963007 A	09-12-1999	US 6103380 A AU 4329599 A CN 1309686 T EP 1084197 A1 WO 9963007 A1	15-08-2000 20-12-1999 22-08-2001 21-03-2001 09-12-1999
WO 9923174 A	14-05-1999	US 6068688 A AU 1283099 A EP 1027388 A1 WO 9923174 A1	30-05-2000 24-05-1999 16-08-2000 14-05-1999